

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-191089

(43)Date of publication of application : 09.07.1992

(51)Int.Cl. B41M 5/26
G03C 1/705
G11B 7/24

(21)Application number : 02-320811

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 27.11.1990

(72)Inventor : IWASAKI HIROKO

IDE YUKIO

HARIGAI MASATO

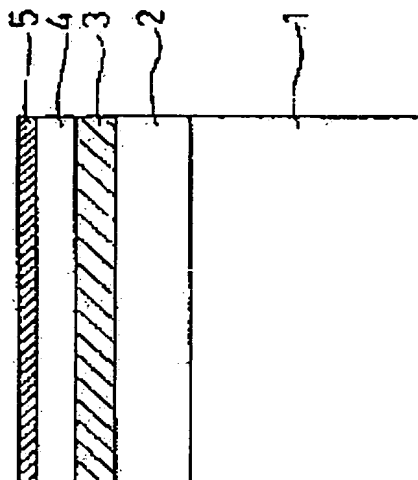
KAGEYAMA YOSHIYUKI

(54) OPTICAL DATA RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To drastically enhance an erasing ratio and to enhance high speed recording and erasing characteristics by adding a specific substance to the recording layer provided on a substrate as a main component.

CONSTITUTION: An optical data recording medium is obtained by providing a heat-resistant protective layer 2, a recording layer 3, a heat-resistant protective layer 4 and a reflecting layer 5 on a substrate 1. The heat-resistant protective layer may be formed only from the heat-resistant protective layer 2 or the heat-resistant protective layer 4 but, when the substrate is formed from a material low in heat resistance such as a polycarbonate resin, it is desirable to provide the heat-resistant protective layer 2. A substance represented by formula $Ag\alpha In\beta Te\gamma Ab\delta$ [wherein α is $5 \leq \alpha \leq 17$ (at%), β is $6 \leq \beta \leq 18$ (at%), γ is $13 \leq \gamma \leq 36$ (at%), δ is $33 \leq \delta \leq 77$ (at%), $\alpha + \beta + \gamma + \delta$ is 100 and α , β , γ and δ are the mean compositions of the respective elements contained in the recording film)] is added to the recording layer 3 as a main component. The thickness of the recording layer is pref. set to 200-10000 \AA . When said thickness is below 200 \AA , light absorbing capacity is markedly lowered and, when the thickness is more than 10000 \AA , a high speed uniform phase change becomes hard to generate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-191089

⑤ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成4年(1992)7月9日

B 41 M 5/26
G 03 C 1/705
G 11 B 7/24

A 7215-5D
8305-2H

B 41 M 5/26

X

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 光情報記録媒体

⑰ 特 願 平2-320811

⑱ 出 願 平2(1990)11月27日

⑲ 発 明 者 岩 崎 博 子 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
⑲ 発 明 者 井 手 由 紀 雄 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
⑲ 発 明 者 針 谷 真 人 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
⑲ 発 明 者 影 山 喜 之 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
⑲ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
⑲ 代 理 人 弁 理 士 小 松 秀 岳 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

光情報記録媒体

2. 特許請求の範囲

- (1) 基板上に設けられた記録層中に、主成分として下記一般式で表わされる物質を含有することを特徴とする光情報記録媒体。

$$A_g \cdot I_n \cdot T_e \cdot S_b$$

ただし、

$$5 \leq \alpha \leq 17(\text{at.}\%)$$

$$6 \leq \beta \leq 18(\text{at.}\%)$$

$$18 \leq \gamma \leq 36(\text{at.}\%)$$

$$33 \leq \delta \leq 77(\text{at.}\%)$$

$$\alpha + \beta + \gamma + \delta = 100$$

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は光情報記録媒体、特に相変化型情報記録媒体であって、光ビームを照射することにより記録層材料に相変化を生じさせ、情報の記録、再生を行い、かつ書換えが可能である光情

報記録媒体に関するものであり、光メモリー関連機器に応用される。

〔従来の技術〕

電磁波、特にレーザービームの照射による情報の記録、再生及び消去可能な光メモリー媒体の一つとして、結晶-非晶質層間あるいは結晶-結晶相間の転移を利用する、いわゆる相変化型記録媒体がよく知られている。特に光磁気メモリーでは困難な単一ビームによるオーバーライトが可能であり、ドライブ側の光学系もより単純であることなどから最近その研究開発が活発になっている。その代表的な材料例として、USP 3,530,441に開示されているようにGe-Te、Ge-Te-Sn、Ge-Te-S、Ge-Se-S、Ge-Se-Sb、Ge-As-Se、In-Te、Se-Te、Se-Asなどのいわゆるカルコゲン系合金材料があげられる。又、安定性、高速結晶化などの向上を目的にGe-Te系にAu(特開昭61-219692)、Sn及びAu(特開昭61-270190)、Pd(特開昭62-19480)等を添加した材料の提案や、記録／

消去の繰返し性能向上を目的にGe-Te-Se-Sbの組成比を特定した材料(特開昭62-73438)の提案などもなされている。しかしながら、そのいずれもが相変化型書き換え可能光メモリー媒体として要求される諸特性のすべてを満足しうるものとはいえない。特に記録感度、消去感度の向上、オーバーライト時の消しのこりによる消去比低下の防止、並びに記録部、未記録部の長寿命化が解決すべき最重要課題となっている。

又、特開昭63-251290では結晶状態が実質的に三元以上の多元化合物単相からなる記録層を具備した光記録媒体が提案されている。ここで実質的に三元以上の多元化合物単相とは三元以上の化学量論組成をもった化合物(例えば In_3SbTe_2)を記録層中に90原子%以上含むものとされている。このような記録層を用いることにより、記録、消去特性の向上が図れるとしている。しかしながら消去比が低いこと、記録、消去に要するレーザーパワーはいまだ十分に低減されてはいないこと等の欠点を有している。

$$\alpha + \beta + \gamma + \delta = 100$$

ここで α 、 β 、 γ 、 δ は記録膜中に含まれる各元素の平均組成を表す。これらの値は、例えば、オージェ電子分光法、X線光電子分光法、2次イオン質量分析、ラザフォード後方散乱分析等で測定される量である。

以下本発明を添付図面に基づき説明する。第1図は本発明の構成例を示すものである。基板(1)上に耐熱性保護層(2)、記録層(3)、耐熱性保護層(4)、反射層(5)が設けられている。耐熱性保護層は必ずしも記録層の両側に設ける必要はなく、耐熱性保護層(2)のみ、あるいは耐熱性保護層(4)のみの構造でもよい。基板がポリカーボネート樹脂のように耐熱性が低い材料の場合には耐熱性保護層(2)を設けることが望ましい。

本発明の記録層は各種気相成長法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法等によって形成できる。気相成

これらの事情から消去比が高く、高感度の記録、消去に適する記録材料の開発が望まれていた。

[発明が解決しようとする課題]

本発明は、上記従来技術に比較して下記の点を改良した光情報記録媒体を提供しようとするものである。

- (1) 消去比の飛躍的向上
 - (2) 高速記録、消去特性の向上
- [課題を解決するための手段]

そこで本発明者等は改善に鋭意研究を重ねた結果、前述課題を解決できる記録材料を見出した。即ち、本発明は、基板上に設けられた記録層中に、主成分として下記一般式で表わされる物質を含有することを特徴とするものである。



ただし、

$$5 \leq \alpha \leq 17 (\text{at.}\%)$$

$$6 \leq \beta \leq 18 (\text{at.}\%)$$

$$13 \leq \gamma \leq 36 (\text{at.}\%)$$

$$33 \leq \delta \leq 77 (\text{at.}\%)$$

長法以外にゾルゲル法のような湿式プロセスも適用可能である。記録層の膜厚としては200~10000Å、好適には500~3000Åとするのがよい。200Åより薄いと光吸収能が著しく低下し、記録層としての役割を果たさなくなる。また、10000Åより厚いと高速で均一な相変化が起こりにくくなる。

基板の材料は通常ガラス、セラミクス、あるいは樹脂であり、樹脂基板が成形性、コスト等の点で好適である。樹脂の代表例としてはポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂等があげられるが、加工性、光学特性等の点でポリカーボネート樹脂、アクリル系樹脂が好ましい。又、基板の形状としてはディスク状、カード状あるいはシート状であってもよい。

耐熱性保護層の材料としては、 SiO_2 、

SiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 In_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 等の金属酸化物、 Si_3N_4 、 AlN 、 TiN 、 BN 、 ZrN などの窒化物、 ZnS 、 In_2S_3 、 TaS_4 等の硫化物、 SiC 、 TaC 、 B_4C 、 WC 、 TiC 、 ZrC などの炭化物やダイヤモンド状カーボンあるいはそれらの混合物があげられる。これらの材料は単体で保護層とすることもできるが、お互いの混合物としてもよい。又、必要に応じて不純物を含んでいてもよい。但し、耐熱性保護層の融点は記録層の融点よりも高いことが必要である。このような耐熱性保護層は各種気相成長法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法等によって形成できる。耐熱性保護層の膜厚としては200~5000Å、好適には500~3000Åとするのがよい。200Åより薄くなると耐熱性保護層としての機能を果たさなくなり、逆に5000Åよりも厚くなると、感

度の低下をきたしたり、界面剥離を生じやすくなる。又、必要に応じて保護層を多層化することもできる。

反射層としてはAl、Auなどの金属材料、またはそれらの合金などを用いることができるが、必ずしも必要ではない。このような反射層は各種気相成長法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法等によって形成できる。

記録、再生及び消去に用いる電磁波としてはレーザー光、電子線、X線、紫外線、可視光線、赤外線、マイクロ波等、数種のもので採用可能であるが、ドライブに取付ける際、小型でコンパクトな半導体レーザーが最適である。

[実施例]

以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。ただし、これらの実施例は本発明をなんら制限するものではない。

実施例1

ピッチ1.8μm、深さ700Åの溝付き、厚さ1.2mm、直径88mmφのポリカーボネート基板上にrfスパッタリング法により耐熱保護層、記録層、耐熱保護層、反射層を順次積層し、評価用光ディスクを作製した。基板上に設ける記録材料としてAg₁₁In₁₁Te₂₃Sb₅₅を用い、膜厚は1000Åとした。膜中に含まれる元素の組成比はオージェ電子分光方法を用いて求めた。反射層はAlを用い、膜厚500Åとした。耐熱保護層はSi₃N₄を用い膜厚は基板側2000Å、反射層側1000Åとした。

光ディスクの評価は830nmの半導体レーザー光をNA=0.5のレンズを通して媒体面で1μmφのスポット径にしばり込み基板側から照射することにより行った。

製膜後の記録膜は非晶質であったが、測定に際し最初に媒体面で9mWのDC光でディスク全面を十分に結晶化させ、それを初期(未記録)状態とした。この時のディスクの線速度は、7m/sec、及び9m/secとした。

記録条件は、線速度7m/secにおいては周波数4MHzとし、線速度9m/secにおいては5.11MHzとした。この条件のもとではマーク長は0.88μmで一定である。

記録レーザーパワー(P_w)は4mWから19mWまで変化させた。消去レーザーパワー(P_e)は初期化に要するパワーと同じく9mWとした。読み取りパワー(P_r)は1mWとした。

第2図、第3図に初期化後のディスクに記録したマークのC/N(キャリア対ノイズ比)値及びDC光による消去後の消去比と、記録レーザーパワー(P_w)との関係を示す。図中、●は記録時のC/N値を示し、矢印の長さはDC光消去により消去されたC/N値を示す。

これらの図からわかるように、どちらの線速においてもC/Nの100%消去が実現している。また、線速を速くしても、C/Nが最高となる最適記録パワーはあまり高パワー側にシフトしていない。このことから、Ag₁₁In₁₁Te₂₃Sb₅₅記録層を有するディスクは比較的高速で

の記録、消去特性にも充分対応できることがわかる。

実施例2

記録層として、 $Ag_{1.5}In_{1.0}Te_{3.2}Sb_{3.7}$ を用いたディスクを作製した。ディスク層構成は実施例1と同様である。製膜後の記録膜はやはり非晶質である。測定は線速度5.6mm/sec、7mm/sec、9mm/secで行った。初期化に要したDC光パワーは、線速度5.6mm/secにおいては8mW、線速度7mm/secにおいては9mW、線速度9mm/secにおいては10mWであった。記録条件は、線速度5.6mm/secにおいては周波数3.18MHzとし、線速度7mm/secにおいては周波数4MHzとし、線速度9mm/secにおいては5.11MHzとした。この条件のもとではマーク長は0.88μmで一定である。

記録レーザーパワー(Pw)は4mWから19mWまで変化させた。消去レーザーパワー(Pe)は初期化に要するパワーと同じとした。読み取りパワー(Pr)は1mWとした。

第4図、第5図、第6図に、それぞれ線速度

8mm/secであった。記録条件は、線速度5.6mm/secにおいては周波数3.18MHzとし、線速度7mm/secにおいては周波数4MHzとした。この条件のもとではマーク長は0.88μmで一定である。

記録レーザーパワー(Pw)は4mWから19mWまで変化させた。消去レーザーパワー(Pe)は初期化に要するパワーと同じとした。読み取りパワー(Pr)は1mWとした。

第7図、第8図に、それぞれ線速度5.6mm/sec、7mm/secにおける初期化後のディスクに記録したマークのC/N(キャリア対ノイズ比)値及びDC光による消去後の消去比と、記録レーザーパワー(Pw)との関係を示す。

これらの図からわかるように、 $Ag_{2.4}In_{2.5}Te_{4.1}Sb_{1.0}$ 記録層を用いたディスクでは、消去前と比べて消去後にはほとんどC/Nは変化しておらず、実施例1、2のような100%消去は非常に困難であるといえる。

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の光情報記録媒

5.6mm/sec、7mm/sec、9mm/secにおける初期化後のディスクに記録したマークのC/N(キャリア対ノイズ比)値及びDC光による消去後の消去比と、記録レーザーパワー(Pw)との関係を示す。

これらの図からわかるように、 $Ag_{1.5}In_{1.0}Te_{3.2}Sb_{3.7}$ を記録層として用いたディスクも記録されたC/Nの100%消去が可能である。また、線速度を9mm/secから7mm/sec、5.6mm/secと遅くしていくにつれて、徐々に100%消去可能な領域が広がっていくことがわかる。従って、 $Ag_{1.5}In_{1.0}Te_{3.2}Sb_{3.7}$ 記録層は比較的低速の記録、消去に適していると言える。

比較例

比較例として、記録層として $Ag_{2.4}In_{2.5}Te_{4.1}Sb_{1.0}$ を用いたディスクを作製した。ディスク層構成は実施例1、2と同様である。製膜後の記録膜はやはり非晶質である。測定は線速度5.6mm/sec、7mm/secで行った。初期化に要したDC光パワーは、どちらの線速度においても

体は、下記の効果を奏する優れたものである。

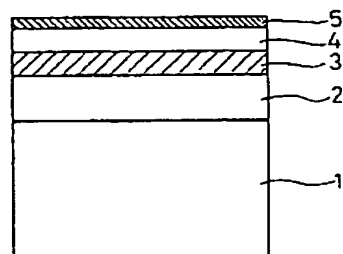
- (1) 消去率の飛躍的向上(100%消去)
- (2) 高速記録、消去特性の向上

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の情報記録媒体の一例の構成を示す断面の模式図、

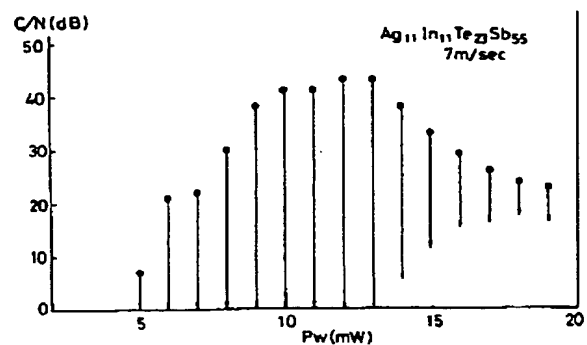
第2図乃至第8図はそれぞれ初期化後のディスクに記録したマークのC/N(キャリア対ノイズ比)値及びDC光による消去後の消去比と、記録レーザーパワー(Pw)との関係を示すグラフである。

特許出願人 株式会社リコー
代理人 弁理士 小松 秀 岳
代理人 弁理士 旭 宏
代理人 弁理士 加々美 紀雄

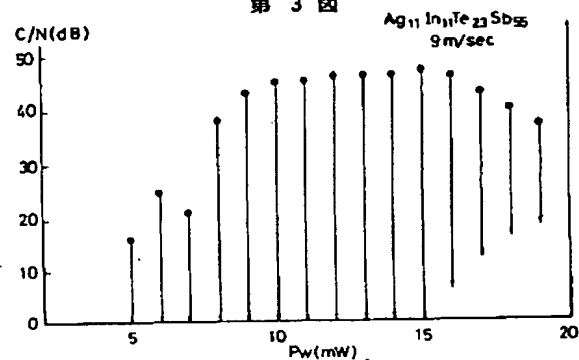


第 1 図

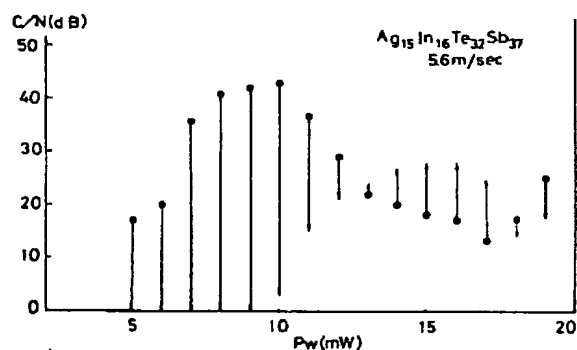
第 2 図



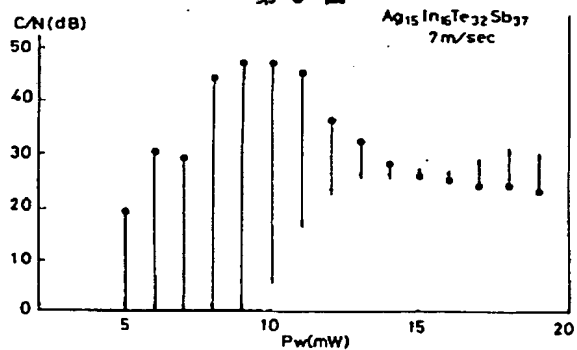
第 3 図



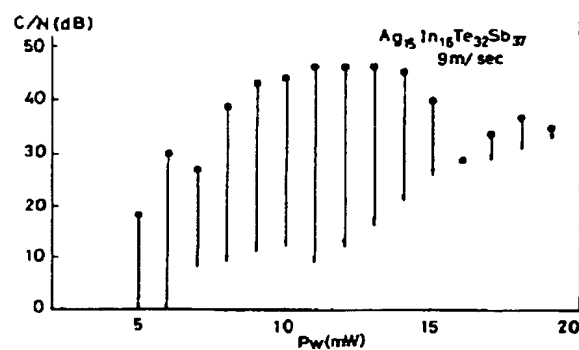
第 4 図



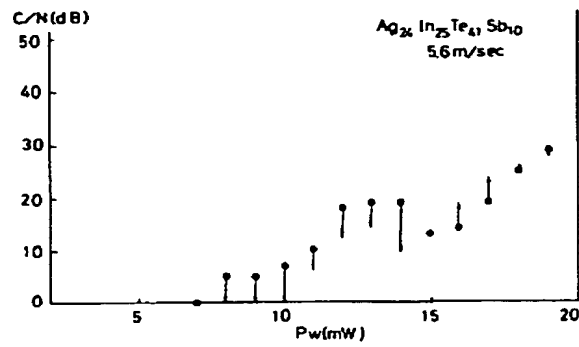
第 5 図



第 6 図



第 7 図



第 8 図

